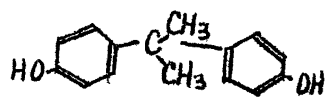
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА, А ТАКЖЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ В ЕГО ПРИСУТСТВИИ, ПРИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ [I].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТОВ

I. Дифенилолпропан (4,4 - диоксидифенилдиметилметан, бисфенол "А", диан - $(C_6H_4OH)_2C(CH_3)_2$ имеет следующую структурную формулу :



Чистый дифенилолпропан представляет собой кристаллический порошок белого цвета, температура плавления 156-157°С (технический продукт - 150 - 152°С), растворим в метиловом этиловом, изопропиловом и бутиловом спиртах, в уксусной кислоте.

I. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР. А.И. Зайченко. 2 июня 1976 г. № 1436 - 76

gost.e-ecolog.ru

, ацетоне, диэтиловом эфире, хуже растворим в бензоле и хлороформе. Растворимость в воде при 20°С равна 0,04 %.

Следует иметь в виду, что при хранении наблюдается изменение дифенилолпропана. Цвет препарата становится серовато – розовым, при хроматографическом определении его по методу, изложенному ниже, на хроматографической пластинке образуется два пятна. Изменившийся препарат должен быть перекристаллизован из семидесяти процентной уксусной кислоты.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Дифенилолпропан растворяют I : I в 70 %-й уксусной кислоте, нагретой до 65°С, данную температуру поддерживают при нагревании в водяной бане. Далее раствор охлаждают в течение часа в водяной бане, имеющей температуру около 10 – 12°. Выпавший кристаллический осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 3, промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды, снова растворяют осадок в 70 %-йой уксусной кислоте и проводят переосаждение как указано выше.

Полученный осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 3, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают в сушильном шкафу при температуре 70°С в течение суток и определяют точку плавления.

2. К р е з о л ы – $CH_3 C_6 H_4 OH$ существуют в трех изомерных формах – орто–, мета– и пара – крезолы.

Изомеры	мол.вес	Т-пл.	Т-кип	Растворимость в воде	Растворимость в органическ. растворителе
М-крезол	I,034	II,3	202,3	3,35	разн.
О-крезол	I08,I4	I,047	30,0	I9I,5	2,45 разн.
П-крезол	I,034	36,0	202,5	I,34	разн.

3. Ф е н о л (оксибензол, карболовая кислота)



C_6H_5OH.

Чистый фенол имеет вид длинных бесцветных кристаллов или белой кристаллической массы. Температура плавления фенола 4I,5 – 43°С, температура кипения – I8I,3°. фенол смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях, растворим в глицерине, бензоле, хлороформе, в эфирных и жирных маслах и в уксусной кислоте.

Следует иметь в виду, что при хранении под действием света и воздуха фенол окисляется и окрашивается в красный цвет, что объясняется примесью фенохинона (О = C_6H_4–ОC_6H_5OH), имеющего красную окраску.

Фенол для приготовления стандартного раствора перегоняют как указано ниже.

Перегонка фенола. 5 – 7 г фенола помещают в колбу Вюрца емкостью 50 мл, снабженную термометром и прямым воздушным холодильником, конец которого опущен в приемник. Колбу, обернутую асбестовым полотном, осторожно нагревают на асбестовой сетке и собирают в приемник фракцию фенола, кипящую при

181°, предварительно отбросив первые 8 – 10 капель отгона. Свежеотогнанный фенол следует сохранять в плотно закупоренной посуде, в защищенном от света месте.

Принцип метода

Метод основан на экстракции препаратов органическим растворителем из модельных растворов, используемых при исследовании изделий из синтетических материалов, с последующим хроматографированием на пластинках, покрытых тонким слоем силикагеля.

Чувствительность определения дифенилолпропана и крезола при обнаружении в виде азокрасителей – 0,01 мг/л, чувствительность определения фенола, п-третбутилфенола и дифенилолпропана при обнаружении парами иода : 0,001; 0,003, и 0,003 мг/л – соответственно.

Реактивы и растворы

1. Ацетон $(CH_3/_2CO)$, ГОСТ 2603-63
2. Бензол C_6H_6, ч.д.а., ГОСТ 5955-68
3. Этилацетат /этиловый эфир уксусной кислоты/ $C_4H_8O_2$, х.ч., ГОСТ 5 : 1070-71
4. Йод металлический, ч.д.а., ГОСТ 4159-64
5. Натрий сернокислый безводный ч.д.а. ГОСТ 4166-66.
6. Натрий азотистокислый $NaNO_2$, х.ч., ГОСТ 4236-67
7. Гипс медицинский
8. Соляная кислота HCl, х.ч., ГОСТ 4204

9. Хлороформ $CHCl_3$, ч.д.а., ГОСТ 3160-51
10. Свинец уксуснокислый $Pb(CH_3COO)_2$, х.ч., ГОСТ 4236-67
11. п- Нитроанилин $C_6H_6N_2O_2$, ч.д.а., ТУ 6-09-258-70
12. Фенол C_6H_5OH, ч.д.а., ГОСТ 6417-58
13. Крезол $CH_3C_6H_4OH$, ч., МРТУ 6-09-2796-66
14. Дифенилолпропан $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, ч. МРТУ 6-09-7-62
15. Силикагель марки КСК, ГОСТ 3956-54 (очищенный от примесей методом М.А. Клисенко и М.В. Письменной) : М.А. Клисенко, М.В. Письменная "Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, почве и воде". М., 1968.
16. Проявляющий реактив - смесь двух растворов :
    а) 0,1 г п- нитроанилина растворяют в 0,5 мл 25 % соляной кислоты и доводят до 100 мл дистиллированной водой.
    б) 5 % водный раствор нитрита натрия.
    Перед проявлением оба раствора смешивают в соотношении 10 : 1.
17. Стандартный раствор дифенилолпропана в 0,1 Н растворе едкого натра.

Основной стандартный раствор дифенилолпропана с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г дифенилолпропана (если нужно, перекристаллизованного) в мерной колбе емкостью 100 мл в 0,1 н растворе едкого натрия.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг дифенилолпропана в мл. готовят разбавлением основного раствора

10 раз 0,1 н раствором едкого натрия.

18. Стандартный раствор дифенилолпропана в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл.

19. Стандартный раствор фенола в 0,1 н растворе едкого натра. Основной стандартный раствор фенола. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают 10-15 мл 0,1 н раствора едкого натрия, взвешивают на аналитических весах затем вносят кристаллик свежеперегонного фенола, взвешивают вторично и доводят объем до метки 0,1 н раствором едкого натрия. Вычисляют содержание фенола в мл раствора. Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг фенола в 1 мл готовят соответствующим разбавлением основного раствора 0,1 н раствором едкого натрия.

Стандартный раствор основной и рабочий п-трет-бутилфенола и крезола готовят так же, как стандартные растворы фенола.

20. Стандартный раствор фенола в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл.

Приборы посуда

1. Прибор для отгонки растворителя
2. Весы аналитические
3. Камера для хроматографирования
4. Пульверизатор стеклянный
5. Баня водяная

6. Сито капроновое I00 меш.
7. Микропипетки на 0,I мл с делениями на 0,00I мл, ГОСТ I770-54
8. Воронки делительные емкостью 250 мл
9. Колбы мерные емкостью 50, I00 мл.
I0. Колбы круглодонные на 200 мл.
II. Воронки химические
I2. Хроматографические пластинки "СИЛУФОЛ" и "СИЛУФОЛ" UV-254.

Пластинки "СИЛУФОЛ" представляют собой упрочненную алюминиевую фольгу со слоем силикагеля, содержащего инертный неорганический люминесцентный индикатор. В качестве связующего вещества использован крахмал.

I3. Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля: на химически чистые стеклянные пластинки размером 9 х I2 см наносят тщательно перемешанную сорбционную массу, состоящую из 34,5 г силикагеля, I,75 г гипса и 90 мл дистиллированной воды.

I4. Установка для нанесения раствора на пластинку (рис. I) состоит из стеклянной трубки, нижний конец которой оттянут в капилляр, металлического микровинта, укрепленного на деревянной подставке, имеющей углубление. Стеклянную трубку с микрокапилляром длиной I2 см удобно изготовлять из пипетки на 2 мл, имеющиеся на ней деления позволяют следить за подъемом раствора при засыпании его через капилляр. Нижний конец пипетки оттягивают в микрокапилляр таким образом,

чтобы капающая из капилляра капля исследуемого раствора на хроматографической пластинке давала пятно диаметром около 5 мм.

Металлический микровинт длиной 100 мм имеет 100 витков На верхнем конце витка имеется круглая головка диаметром 25 мм, толщиной 10 мм, ребристая по окружности, плотно соединенная с винтом. На нижнем конце витка имеется подвижная круглая металлическая пластинка диаметром 35 мм. Микровинт укреплен на деревянной круглой подставке диаметром около 120 мм, толщиной около 25 мм с помощью металлической дужки и шайбочки. В середине деревянной подставки имеется круглая выемка (место для груши) диаметром около 40 мм.

Верхняя часть стеклянной трубки с капилляром при помощи резиновой трубки присоединяется к резиновой груше, помещенной между пластинкой микровинта и деревянной подставкой. Сдавливая ввинчиванием винта грушу, вытесняют из нее небольшое количество воздуха через микрокапилляр, после чего микрокапилляр погружают в исследуемый раствор. При обратном движении винта расширяют грушу и засасывают исследуемый раствор в капилляр.

15. Чашки фарфоровые диаметром 5,5 см. ГОСТ 9147-59
16. Лампа накаливания 300 - 500 вт.
17. Эксикатор.
18. Груша резиновая № 3.
19. Резиновая трубка диаметром около 0,4 мм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ П- КРЕЗОЛА И ФЕНОЛА.

Ход определения

100 мл модельного раствора, используемого при исследовании изделий из синтетических материалов (проба № I), помещают в делительную воронку и экстрагируют трижды по 20 мл хлороформом или серным эфиром. Экстракты объединяют, фильтруют через бумажный фильтр, сушат над слоем безводного сернокислого натрия и упаривают в приборе для отгонки растворителя до объема 0,2 - 0,3 мл. Затем упаренный экстракт количественно наносят с помощью шприца или микропипетки на слой сорбента на расстоянии не менее 1,5 см друг от друга и от краев пластинки.

Диаметр наносимого на слой сорбента пятна не должен превышать 0,5 см. Хроматографирование производят в герметической камере, заполненной системой растворителей : бензол - этилацетат 9:1. Фронт системы растворителей поднимают по слою сорбента на высоту 10 см. После этого пластинку высушивают на воздухе до отсутствия запаха растворителей и опрыскивают проявляющим реактивом. (16).

При обработке проявляющим реактивом анализируемые вещества проявляются в виде желтых пятен с величиной R_f для крезола 0,50 ± 0,05, дифенилолпропана - 0,33 ± 0,05, фенола

Для количественной оценки пластинку дополнительно опрыскивают 15 % раствора щелочи. Пятна приобретают окраску от

светлорозового до лиловокрасного цвета.

Концентрацию анализируемых веществ устанавливают путем сравнения площади и интенсивности окрашивания пятен со стандартами используя для этих целей хлороформенные растворы.

Расчет количественного содержания производят по формуле

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

X – определяемое содержание препарата в мкг ;

B – количество мл вытяжки, взятой для исследования ;

A – экспериментально найденное содержание препарата в пробе путем визуального сравнения.

Прямая зависимость концентрации крезола и дифенилолпропана от диаметра и интенсивности окрашивания пятна наблюдается в интервале содержания вещества до 10 мкг.

ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ НИЖЕ.

Вода

0,3 % раствор молочной кислоты

5 % раствор поваренной соли

2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % по варенной соли

2 % раствор лимонной кислоты

20 % раствор и 40 % раствор этилового спирта, 1%.раствор уксусной кислоты – проводится по

описной методике.

При работе с модельной средой – 3 % раствор молочной кислоты, ее надо разбавить в 2 – 3 раза, так как экстракт 3 % раствора молочной кислоты дает "хвост" на пластинке.

При работе с модельной средой – 96 % раствор этилового спирта, надо упаривать до объема 0,1 ≈ 0,2 мл и нанести на хроматографическую пластику.

При работе с яблочным вином удалить красящее вещество. Для этого хлороформенный экстракт промывают 10–15 мл 10 % раствора уксуснокислого свинца и дальнейшее определение ведут по вышеописанной методике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА, ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И П- ТРЕТБУТИЛФЕНОЛА.

I. Определение фенола

В три делительные воронки вносят : в воронку № 1-100 мл исследуемой вытяжки, в две другие воронки по 100 мл контрольного модельного раствора.

Кислые вытяжки и контрольные модельные растворы перед определением фенола необходимо нейтрализовать до pH 6,5–7 10 % раствором едкого натрия. Затем в воронку № 2 добавляют 0,2 мкг фенола, а в воронку № 3 по 0,5 микрограмма фенола, дифенилолпропана и п- третбутилфенола в виде их стандартных растворов. Далее в воронки №№ 2, 1,3 добавляют по 3 мл хлороформа и экстрагируют фенол путем энергичного переверты вания воронок 40 – 50 раз, не допуская взбалтывания раствора

во избежание образования стойкой эмульсии.

После расслоения жидкостей хлороформенный слой сливают в фарфоровые чашечки диаметром 5,5 см.

Описанным образом производят экстракцию еще два раза, используя для извлечения по 3 мл хлороформа.

Хлороформенные экстракты из каждой воронки собирают в соответствующие фарфоровые чешечки и дают хлороформу испариться в вытяжном шкафу при комнатной температуре до 4 - 5 капель.

Нанесение исследуемых растворов на хроматографическую пластинку

Полученный после упаривания хлороформенный раствор засасывают из фарфоровой чашки в стеклянную трубку с капилляром при помощи специальной установки (рис. I). Чашку снова обрабатывают хлороформом, беря при этом 0,5 мл, дают испариться до 3 - 4 капель, которые засасывают в тот же капилляр. Обработку чашки 0,5 мл хлороформа повторяют еще раз

Растворы наносят на хроматографическую пластинку следующим способом : стеклянную трубочку с капилляром, содержащую хлороформенный раствор, устанавливают так, чтобы его конец был так близок к пластинке, как только можно, чтобы не нарушить поверхностного слоя. Работу ведут в вытяжном шкафу при боковом освещении конца капилляра электрическим светом (настольная лампа). При этом на пластинку падает тень от капилляра в виде темной линии. Устанавливают пластинку так, чтобы тень от конца капилляра касалась линии старта на

расстоянии около I мм от точки, в которую должен быть нанесен раствор.

Далее с помощью винта регулируют давление в трубке с капилляром таким образом, чтобы последующая капля падала из капилляра на пластинку после того, как предыдущая капля уже высохла.

Пластинку с нанесенными растворами подвергают хроматографированию в системе растворителей: хлороформ - ацетон (36:I). После того, как растворитель достигает линии фронта, пластинку вынимают и оставляют в вытяжном шкафу до полного испарения растворителя.

Для проявления пятен пластинку помещают в эксикатор, на дно которого предварительно, за 2-3 часа были помещены кристаллы иода, закрывают эксикатор крышкой и освещают пластинку светом от лампы накаливания 300 - 500 вт с зеркальным отражением. Лампу располагают на расстоянии приблизительно I0 см от крышки эксикатора. Время проявления 3 - 5 мин. Затем пластинку вынимают из эксикатора и сушат на воздухе (в вытяжном шкафу) до испарения избытка иода. При наличии фенолов на светлом фоне пластинки образуются желто-бурые пятна.

При наличии на хроматограмме желто - бурого пятна от исследуемого раствора, отвечающего местоположению фенола, определяют фенол количественно.

Количественное определение фенола проводят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна от исследуемого раствора с интенсивностью окраски и размера пятна от стандартных растворов фенола, полученных одно-

временно на одной и той же пластинке с исследуемым раствором, используя для этого щелочные стандартные растворы

2. Определение фенола в присутствии дифенилолпропана и п- третбутилфенола

Дифенилолпропан и п- третбутилфенол при хроматографическом определении образуют на пластинке пятна желто-бурого цвета, аналогичные пятнам фенола. Однако место положение их различно: R_f - дифенилолпропана около 0,12; фенола - 0,46; п- третбутилфенола - 0,55.

Следует отметить, что величины R_f зависят от целого ряда факторов: равномерности и толщины разделительного слоя, конструкции величины и насыщенности камеры, температуры окружающей среды и др. Таким образом, величины R_f не являются строго постоянными.

Поскольку пятна, образуемые дифенилолпропаном, располагаются на пластинке на значительном расстоянии от пятна образуемого фенолом, дифенилолпропан не мешает определению.

Пара- третбутилфенол образует на хроматограмме пятно, располагающееся на довольно близком расстоянии от пятна образуемого фенолом и может мешать определению его разработанным методом.

Для того, чтобы увеличить расстояние между пятнами фенола и п- третбутилфенола, пластинку с нанесенными экстрактами, полученными, как описано на странице 47 помещают в камеру для хроматографирования.

После того, как смесь растворителей достигает линии фронта (10 см от линии старта),

пластинку вынимают, дают растворителям испариться с пластинки и проводят повторное хроматографирование в той же системе растворителей. Линия фронта при этом должна находиться на расстоянии 13 см от линии старта. Далее пластинку вынимают из камеры, дают растворителям испариться и проявляют хроматограмму в парах йода, как описано на стр 49

Количественное определение фенола проводят, как указано на стр. 45.

Если на хроматограмме наряду с пятном фенола, полученным из исследуемого раствора, имеется пятно, местоположение которого соответствует пятну от стандартного раствора п-третбутилфенола, считают, что в исследуемом растворе обнаружен п-третбутилфенол.

3. Определение дифенилолпропана в присутствии фенола и п-третбутил фенола.

Фенол и п-третбутилфенол дают на хроматографической пластинке вышеуказанным методом бурые пятна, местоположение которых сильно отличается от местоположения пятен дифенилолпропана. Следовательно, фенол и п-третбутилфенол не мешают его определению.

Ход определения

Исходя из допустимого количества миграции дифенилолпропана из исследуемых изделий в контактирующие в ними модельные растворы (0,01 мг/л), а также из чувствительности

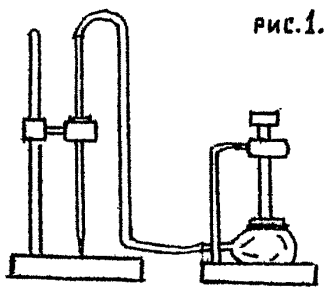
метода его определения для исследования необходимо взять 20 мл раствора. При этом, если образец отвечает гигиеническим требованиям, на хроматографической пластинке не должно быть желто – бурого пятна, отвечающего местоположению дифенилолпропана, которое определяют по пятну от 0,3 мкг стандартного раствора дифенилолпропана, нанесенного на ту же пластинку одновременно с исследуемым раствором.

Расчет содержания препаратов производит, как указано выше.

Метод определения крезола и дифенилолпропана был апробирован при анализе образцов консервной тары, покрытой лаками № 651017 и 918392 (производства ГДР).

Метод определения фенола, дифенилолпропана и п-третбутилфенола проверен на модельных растворах, используемых при санитарно-химическом исследовании изделий, а также на вытяжках из изделий, изготовленных с применением лаков ЭП-527 и ЭП-547, без добавления и с добавлением к ним определенных количеств указанных фенолов.

Рис.1.



gost.e-ecolog.ru